

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(CHIMIE GÉNÉRALE)

PAR

Johann REIF

1^{re} THÈSE. — ACTION DE L'ALDÉHYDE CROTONIQUE SUR LES COMPOSÉS
ORGANOMAGNÉSIENS.

2^e THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 Juillet 1907, devant la Commission d'examen

MM. BARBIER . . .	Président
COUTURIER . . .	} Examinateurs.
GRIGNARD. . .	

LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1907

THÈSES

PRÉSENTÉES.

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(CHIMIE GÉNÉRALE)

PAR

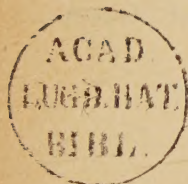
Johann REIF

1^{re} THÈSE — ACTION DE L'ALDÉHYDE CROTONIQUE SUR LES COMPOSÉS
ORGANOMAGNÉSIENS.

2^e THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *Juillet 1907, devant la Commission d'examen*

MM. BARBIER . . . *Président*
COUTURIER . . . } *Examineurs.*
GRIGNARD. . . }



LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1907

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, *, I. ☉.

Correspondant de l'Institut.

Assesseur

M. VIGNON, I. ☉.

Professeur honoraire

M. LAFON, *, I. ☉.

Professeurs

MM. ANDRÉ, *, I. ☉. *Astronomie physique.*

Correspondant de l'Institut et du Bureau des Longitudes.

BARBIER, *, I. ☉. *Chimie générale.*

GOUY, *, I. ☉. *Physique.*

Correspondant de l'Institut.

GÉRARD, *, I. ☉, ☿. *Botanique.*

DUBOIS, *, I. ☉. *Physiologie générale et comparée.*

DEPÉRET, *, I. ☉. *Géologie.*

Correspondant de l'Institut.

KÖHLER, I. ☉. *Zoologie.*

OFFRET, I. ☉. *Minéralogie théorique et appliquée.*

VIGNON, I. ☉. *Chimie appliquée à l'industrie et à l'agriculture.*

FLAMME, I. ☉. *Mathématiques appliquées.*

VESSIOT, I. ☉. *Mathématiques pures.*

Professeurs adjoints

MM. VAUTIER, I. ☉. *Physique.*

RIGOLLOT, I. ☉. *Physique industrielle.*

Professeur adjoint honoraire

M. AUTONNE, *, I. ☉, Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées,
à Châteauroux.

Chargés de cours et Maîtres de conférences

MM. COUTURIER, I. ☉. *Chimie appliquée.*

RICHE, I. ☉. *Géologie.*

COUVREUR, I. ☉. *Physiologie.*

RAY, A. ☉. *Botanique.*

BÉNARD, A. ☉. *Physique.*

CHANTRE, *, I. ☉, †. *Anthropologie.*

LEVAVASSEUR, I. ☉. *Mathématiques.*

VANEY, A. ☉. *Zoologie.*

GRIGNARD, A. ☉. *Chimie générale.*

MERLIN *Astronomie.*

MEUNIER A. ☉. *Technologie des industries chimiques*

CONTE, A. ☉. *Zoologie appliquée et Zootechnie.*

BEAUVERIE, A. ☉. *Botanique agricole.*

ROMAN, A. ☉. *Géologie et minéralogie agricoles.*

Secrétaire

M. BAYLE, I. ☉.

A MA CHÈRE MÈRE

Hommage de ma vive gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553203_0023

ACTION
DE
L'ALDÉHYDE CROTONIQUE
SUR
LES COMPOSÉS ORGANOMAGNÉSIENS

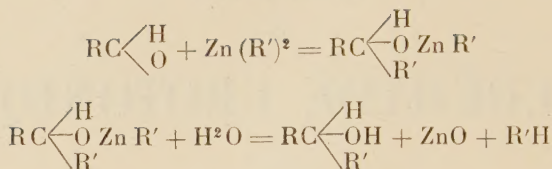
INTRODUCTION

Les alcools éthyléniques sont encore peu nombreux. Jusqu'à ces dernières années, on ne disposait pas de méthode bien générale pour les préparer. On les obtenait :

1° Par la réduction des cétones non saturées, $C_n H_{2n-2} O$, mais le rendement est faible et les cétones dont on dispose sont peu nombreuses ;

2° Par saponification des éthers halogénés correspondants, que, d'ailleurs, il est généralement assez difficile de se procurer ;

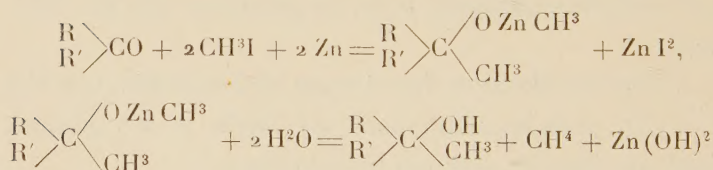
3° Par la méthode de Wagner, une des plus remarquables pour la préparation des alcools secondaires. Cette méthode consiste dans l'action des combinaisons organométalliques de zinc sur les aldéhydes. La réaction peut être représentée par les formules suivantes :



Mais la méthode de Wagner a encore l'inconvénient d'être limitée, parce que le nombre des composés organozinciques est restreint, et parce que leur manie-
ment n'est pas sans présenter quelque danger en rai-
son de la facilité avec laquelle ils s'enflamment au con-
tact de l'air ;

4° Saytzeff simplifia d'abord la méthode de Wagner, dans le cas particulier des cétones et des halogénures d'allyle, en montrant que la préparation préalable des composés organozinciques peut être évitée, en rempla-
çant le composé organozincique par un mélange d'un
iodure alcoolique et du zinc finement granulé.

La réaction s'explique par les formules suivantes :



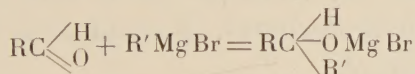
Cette méthode a été étendue aux aldéhydes, d'abord
par quelques élèves de Saytzeff ; puis, en France,
par M. Fournier¹, dont les recherches sur la syn-
thèse des alcools allylés secondaires sont les plus im-
portantes.

¹ *Bull. Soc. chim.*, [3], 15, 402.

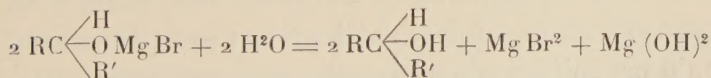
Mais l'emploi des combinaisons organomagnésiennes a permis de développer beaucoup la méthode de Wagner par l'action sur les aldéhydes incomplètes d'un bien plus grand nombre de composés organométalliques.

A la suite de l'observation de M. Barbier que le magnésium peut avantageusement remplacer le zinc, dans certaines réactions de Saytzeff, M. Grignard¹ fit l'importante découverte qu'en présence d'éther anhydre, le magnésium (1 atome) s'unit, en général, aux dérivés monohalogénés d'hydrocarbures les plus variés (1 moléc.) pour donner des composés de la forme $R Mg X$ (X représentant l'halogène et R le radical organique), qui restent en solution, grâce à leur combinaison avec une et même avec deux molécules d'éther (Tschelinzeff) et qui possèdent des aptitudes réactionnelles très nombreuses. La réaction sur les aldéhydes peut se traduire de la manière suivante :

Il y a d'abord production d'une combinaison équimoléculaire de l'aldéhyde avec le dérivé organométallique :



que l'eau détruit en donnant un alcool secondaire.



Jusqu'à présent, l'action de ces combinaisons organomagnésiennes, sur les aldéhydes non saturées, a été

¹ C. R., t. CXXX, p. 1322.

étudiée plus ou moins complètement dans les cas suivants : M. Grignard¹ a fait réagir, sur l'aldéhyde crotonique, le méthyliodure et l'isoamylbromure de magnésium; sur le citral, le méthyliodure de Mg, et, sur le citronellal l'éthylbromure de magnésium. M. Klages² a préparé des alcools secondaires en partant de l'aldéhyde α — bromocinnamique.

Klages et Sautter ont obtenu des alcools secondaires par action de magnésiens aromatiques sur le citronellal.

Les Farbenfabriken d'Elberfeld³ on fait réagir le citral, sur divers organomagnésiens.

Je me suis proposé d'apporter une contribution à cette étude des alcools à liaisons éthyléniques, en étudiant l'action de l'aldéhyde crotonique sur quelques composés organomagnésiens de la série grasse.

Dans la première partie de ce travail, j'étudierai la préparation de la matière première, l'aldéhyde crotonique; dans la seconde partie les alcools et quelques-uns de leurs dérivés, en particulier les glycérines correspondantes. La troisième partie sera consacrée à l'étude des hydrocarbures, résultants de la déshydratation de ces alcools.

Le présent travail a été commencé dans le laboratoire de chimie générale de la Faculté des Sciences de Lyon et terminé à la Faculté des Sciences de Besançon. Qu'il me soit permis d'adresser mes remerciements à

¹ Thèse de doctorat, Lyon, 1901.

² *Ber.*, 1907, p. 1768.

³ Brev. allm. D. R. P. N. 155, 120, der Farbenfabriken vorm. Bayer u. C^{ie}.

M. le professeur Barbier, qui a bien voulu m'agréer dans son laboratoire de recherche, et d'exprimer toute ma reconnaissance à M. Grignard, maître de conférences à la Faculté des Sciences de Lyon, pour l'intérêt qu'il m'a témoigné et les précieux conseils qu'il m'a prodigués, tant à Lyon qu'à Besançon, dans le cours de mes recherches.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DE L'ALDÉHYDE CROTONIQUE

Ayant à employer d'assez grandes quantités d'aldéhyde crotonique pour mes opérations, j'ai été conduit à étudier les modes de préparation de ce corps. Au début de mon travail, j'ai préparé ma matière première d'après le procédé Newbury et Orndoff, perfectionné par Charon¹, dont le principe est le suivant : 200 grammes d'aldéhyde éthylique pure, refroidis à 0°, sont peu à peu dissous dans 200 grammes d'eau également à 0°. La solution aqueuse d'aldéhyde est ramenée à 0° et additionnée peu à peu de 10 grammes de carbonate de potasse pur et sec, puis abandonnée pendant dix à dix-huit heures, dans un endroit frais. Au bout de ce temps, la solution est devenue sirupeuse et légèrement jaunâtre, si l'opération a bien marché. La solution est épuisée par de l'éther, et le produit résultant de l'évaporation de l'éther, qui constitue un mélange d'aldéhyde crotonique, d'aldol et de polymères, est soumis à la décomposition. Le produit qui a distillé est divisé en deux couches, que l'on sépare par décantation, et, après dessiccation sur le

¹ *Annales de Ch. et de Ph.*, 7^e série, p. 204, 1899.

chlorure de calcium, on opère la rectification de l'aldéhyde crotonique avec une colonne Le Bel. Après quelques opérations que j'ai faites avec beaucoup de soin, je suis arrivé au rendement indiqué par M. Charon, environ 35 pour 100, tant que j'ai pu les effectuer dans les conditions les plus favorables à la condensation, c'est-à-dire à une température de 10 à 12°. Mais à mesure que la saison chaude approchait, les difficultés augmentaient par suite de l'élévation de la température. Tandis qu'à une température à peu près constante, d'environ 10 à 12°, la condensation était terminée dans une durée de dix à quatorze heures, ce qu'indique une légère coloration jaunâtre, lorsque la température moyenne atteint 13 à 14°, le liquide, au bout de dix heures, même avant, prend une coloration foncée, ce qui est l'indice d'une opération trop avancée. La polymérisation est plus forte, et, par conséquent, on n'extract qu'une faible quantité d'aldéhyde crotonique. Quand on réalise la décomposition de l'aldol, peu de substance seulement distille jusqu'à 100°, et le résidu, qui forme la plus grande partie, se prend en une masse, qui n'est autre chose que des polymères. D'autre part, il est difficile de surveiller de très près la condensation, car l'opération ne peut être faite complètement dans une journée.

Un autre mode de préparation que j'ai ensuite essayé est celui de MM. Seyewetz et Bardin¹.

Dans 200 grammes d'aldéhyde refroidis à 0°, on ajoute, en plusieurs fois, 50 centimètres cubes d'une

¹ *Bull. Soc. chim.*, p. 1312, 1905.

solution de sulfite de soude anhydre, à 15 pour 100, en évitant soigneusement l'élévation de la température. Après avoir ajouté la totalité du sulfite, on constate une élévation brusque de température qui peut atteindre jusqu'à 40° et qui indique la fin de la réaction. On épuise, à l'éther, le produit devenu visqueux, on chasse l'éther, et on rectifie l'aldéhyde par fractionnement. Bien que je n'aie pas réussi à obtenir par cette méthode d'aussi bons rendements que par celle de Charon, elle m'a paru préférable à la précédente, non seulement parce que l'extraction de l'aldol va plus vite, en raison de la faible quantité d'eau introduite, mais encore parce que la condensation se fait en quelques instants. Mais, comme dans la méthode de Charon, il se produit toujours beaucoup de polymères qui résultent probablement de ce que l'aldol formé continue d'être en contact avec l'agent de condensation. Sur les conseils de M. Grignard, j'ai essayé de soustraire, autant que possible, l'aldol à cette action, en opérant au sein de l'éther¹.

Je vais indiquer maintenant de quelle façon j'ai modifié, dans mes expériences, la manière de conduire cette opération :

Dans un ballon d'un litre environ, fermé par un bouchon percé de deux trous, qui livrent passage, l'un à un petit entonnoir, l'autre à un thermomètre, on introduit 200 grammes d'aldéhyde refroidis à une température d'environ 0°. On y ajoute le même poids d'éther ordinaire, également refroidi. Ce mélange se

Grignard et Reif, *Bull. Soc. chim.*, p. 114, 1907.

fait sans variation sensible de température. Le ballon étant maintenu dans la glace fondante, on fait tomber par petites portions, 60 à 75 centimètres cubes, d'une solution aqueuse, à 15 pour 100 de sulfite de soude anhydre.

Dès que l'addition du sulfite commence, il faut agiter vigoureusement, en ayant soin que la température ne dépasse pas 8 à 10° et ne descende pas au-dessous de 5°. Après addition de la totalité du sulfite qui dure quinze à vingt minutes, on retire le ballon de la glace et on continue d'agiter ; on observe alors une élévation assez rapide de la température. On laisse ainsi monter le thermomètre jusqu'à 26-28°, et on maintient cette température pendant environ cinq minutes, en refroidissant, au besoin, sous un courant d'eau. Quand on a introduit la solution de sulfite, celui-ci, qui est très peu soluble dans le nouveau milieu, se dépose en grande partie ; mais, lorsqu'on dépasse 25°, il se redissout entièrement. Lorsque la température a de la peine à se relever, on ajoute environ 10 centimètres cubes de la solution condensante ou 15-20 centimètres cubes d'eau, ce qui produit le même effet. Toujours en agitant, on laisse finalement monter la température jusqu'à 30 à 35°. A ce moment, la solution aqueuse prend souvent une légère coloration jaunâtre ; l'opération est alors terminée. Il n'y a plus qu'à refroidir convenablement pour pouvoir décanter. On sépare donc la faible couche aqueuse, qui n'a pas reprécipité par refroidissement, parce qu'elle ne contient plus d'aldéhyde, et on l'agite avec une fois son volume d'éther. Les solutions éthérées réunies,

sont lavées avec une petite quantité d'une solution saturée de bicarbonate de soude. On décante, on sèche sur du chlorure de calcium, et on distille l'éther au bain-marie, en évitant de dépasser la température de 60°. Quand il ne distille plus sensiblement d'éther, le résidu est transvasé dans un petit ballon, contenant environ 200 centimètres cubes, et qui est surmonté d'une colonne droite de 30 à 35 centimètres. Le résidu n'a absolument pas d'odeur crotonique, ce qui tient à ce que la condensation précédente n'a donné que de l'aldol, mais pour éviter toute altération de celui-ci, il est préférable de faire la condensation et la décomposition dans la même journée. On distille avec une petite flamme jusqu'à 80°, et on recueille un mélange d'éther, d'une trace d'aldéhyde crotonique et même un peu d'éthanal.

La décomposition de l'aldol commence lorsque le thermomètre marque 84-86° pour les solutions convenablement séchées, 10° plus haut pour les autres. La décomposition peut être entièrement réalisée sans élever la flamme et sans que la température marquée par le thermomètre varie sensiblement. Il faut éviter surtout d'aller trop vite. La décomposition, pour une bonne opération, dure environ trois heures, une heure de plus lorsque les solutions éthérées n'ont pas été séchées du tout. Dans ces conditions, on ne trouve pas trace de polymères. Le produit de décomposition recueilli sur du chlorure de calcium se sépare en deux couches. La couche supérieure est séparée de l'eau à l'aide d'un entonnoir à robinet et bien desséchée sur du Ca Cl^2 , décantée et soumise à la rectification. On parvient

facilement ainsi à finir deux et même plusieurs opérations dans une journée, et, si elles sont bien conduites, le rendement est de 45 à 50 pour 100.

Puisqu'il n'y a pas de polymères, le déficit est dû uniquement aux pertes d'aldéhyde par volatilité, qui sont malheureusement difficiles à éviter. J'ai essayé d'y arriver en adaptant à l'appareil précédent un réfrigérant à reflux, mais j'ai fait ces essais dans la saison chaude, alors que l'eau de la canalisation avait 16°-17°, de sorte que le réfrigérant s'est montré à peu près inefficace. Mais on peut espérer qu'en améliorant les conditions de réfrigération, on arrivera à augmenter sensiblement le rendement. Un fait à retenir dans ce procédé de condensation, c'est qu'il se produit uniquement de l'aldol, sans crotonisation, ni polymérisation.

CHAPITRE II

PRÉPARATION GÉNÉRALE DES ALCOOLS

J'ai opéré d'après la méthode décrite par M. Grignard. De la tournure de magnésium, 24 grammes, est placée dans un ballon d'un litre de capacité environ, fermé par un bouchon percé de deux trous. Dans le premier est engagé un tube à brome; dans l'autre, un tube coudé, qui est en relation avec un bon réfrigérant ascendant. Il est absolument nécessaire que tout l'appareil soit bien sec. D'autre part, on fait un mélange, à volumes égaux, d'une molécule d'éther halogéné et d'éther anhydre. On fait tomber, au moyen d'un tube à brome, 30-40 centimètres cubes de ce mélange sur le magnésium. Lorsque la réaction se déclare, soit directement, soit après un léger chauffage, ou addition d'une parcelle d'iode, on introduit assez rapidement 200 à 250 centimètres cubes d'éther anhydre, et on arrose le ballon par un courant d'eau froide, s'il y a lieu. En faisant tomber alors goutte à goutte le reste du mélange, la réaction continue d'elle-même.

L'addition du mélange réactionnel terminée, on chauffe environ pendant une heure au bain-marie, pour achever la réaction. Puis on refroidit le ballon sous un

courant d'eau, et, sans rien changer à l'appareil, on y fait tomber goutte à goutte, en agitant, le mélange à volumes égaux d'éther anhydre et d'une molécule d'aldéhyde crotonique. La réaction est très vive, surtout au début. Lorsque tout a été introduit, on abandonne le ballon, pendant une journée, à la température du laboratoire, pour parachever la réaction. On verse alors peu à peu le contenu du ballon refroidi, sur de la glace pilée, et on dissout la magnésie par de l'acide sulfurique dilué, qu'on ajoute, par petites portions pour éviter une surchauffe locale, jusqu'à ce que la liqueur devienne claire et très légèrement acide. On décante la couche éthérée, et, après deux épuisements à l'éther de la portion aqueuse, on lave les solutions éthérées réunies au bicarbonate de soude. On sèche sur du carbonate de potasse et on chasse l'éther au bain-marie, en surmontant le ballon d'une colonne, s'il y a lieu. Le résidu est distillé sous pression réduite. Les rendements des opérations varient de 30 à 60 pour 100 du rendement théorique suivant les organomagnésiens employés.

Comme produits accessoires, je n'ai pas rencontré d'hydrocarbures provenant de la déshydratation des alcools formés, mais seulement, dans quelques cas, des produits de polymérisation à points d'ébullition élevés, dont je n'ai rien pu isoler.

Héxén-2ol-4.



Cet alcool s'obtient par l'action de l'aldéhyde croto-

nique sur l'éthylbromure de magnésium. Après le traitement indiqué, le produit de la réaction est distillé dans un vide de 120 millimètres. On isole ainsi 65 grammes entre 82°-90° qui, après rectification, bouillent à 85-87° sous 118 millimètres, et, sans décomposition, à 133°-135° sous la pression ordinaire.

C'est un liquide incolore, mobile, qui possède une odeur forte, sans être désagréable. Rendement : 65 pour 100.

Il donne à l'analyse les résultats suivants :

Matière	0,2066
CO ²	0,5450
H ² O	0,2288

d'où, en centièmes,

	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ¹² O
C	71,94	72,00
H :	12,00	12,30

La détermination du poids moléculaire, par cryoscopie, dans le benzène, m'a donné les résultats suivants :

Matière	0,8921
Benzène.	40,0
Abaissement observé	1°02

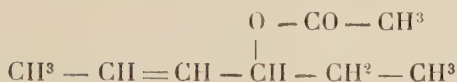
d'où

	Trouvé	Calculé
Poids moléculaire	104,6	100

Il présente les constantes suivantes :

$$\begin{aligned} d_0 &= 0,85210 & d_{25}^4 &= 0,8409 \\ n_D^{25} &= 1,4312 & \text{d'où } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} &= 30,79 \\ \text{Calculé,} & & \text{Rm} &= 30,846 \end{aligned}$$

Ether acétique.



On chauffe pendant six heures, à 130°, au bain d'huile, un mélange de 20 grammes de l'alcool précédent et de 30 degrés d'anhydride acétique. Le produit de la réaction est traité par l'eau, lavé au bicarbonate de soude, séché sur du chlorure de calcium et distillé. On obtient ainsi 8 grammes d'éther qui bout entre 153°-155°. C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable, qui donne à l'analyse les résultats suivants.

Matière.	0,2226
CO ²	0,5492
H ² O	0,2020

soit, en centièmes,

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O ²
C	67,28	67,60
H	10,08	9,90

Ether chlorhydrique.



On prépare ce corps en faisant réagir le perchlorure

de phosphore sur l'acool. Dans une fiole, on introduit 30 grammes d'alcool, maintenu à quelques degrés au-dessous de zéro, à l'aide d'un mélange réfrigérant. On y ajoute peu à peu et en agitant sans cesse, 65 grammes de perchlorure de phosphore. Après cinq à six heures, le produit de la réaction est versé, par petites portions, dans de l'eau froide et agité vigoureusement.

L'huile qui se sépare est décantée et lavée à l'eau, puis au bicarbonate de soude. On sèche sur du chlorure de calcium et on distille sous pression réduite. Sous 110 millimètres, il bout entre 65-70°, sous la pression ordinaire, entre 122-126° avec une légère décomposition. C'est un liquide incolore, d'une odeur fruitée.

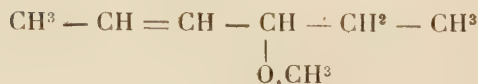
L'analyse a donné les résultats suivants :

Matière	0,1930
Chlorure d'argent	0,2300

soit, en centièmes,

	Trouvé .	Théorie pour C ⁸ H ¹⁴ Cl.
Cl.	29,48	29,95

Méthoxy-4-héxén-2.



30 grammes du dérivé chloré et 20 grammes de potasse en solution dans l'alcool méthylique sont chauffés dans un autoclave, au bain-d'huile, à une température de 120°, durant douze heures.

Le produit de la réaction a été traité par l'eau, puis

épuisé à l'éther. La couche étherée est traitée avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique, puis par le bicarbonate de soude. Après avoir chassé l'éther au bain-marie, on distille le résidu. On recueille un liquide qui passe intégralement entre 110-113° et qui répond à la formule $C^7H^{14}O$. En cherchant à obtenir l'hydrocarbure correspondant à l'hexénol, je suis ainsi arrivé à l'héther méthylique de l'alcool primitif.

C'est un liquide incolore, d'une odeur assez agréable.

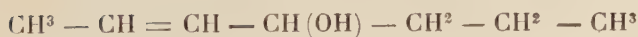
L'analyse a donné les résultats suivants:

Matière	0,2160
CO ²	0,5845
H ² O.	0,2450

d'où, en centièmes,

	Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ O
C	73,79	73,68
H	12,65	12,28

Héptén-2ol-4.



Ce corps résulte de l'action du propylbromure de magnésium sur l'aldéhyde crotonique. Après traitement habituel, le produit de la réaction est soumis à la distillation dans le vide et on recueille 50 grammes, ce qui constitue un rendement de 44 pour 100. Ce corps se présente comme un liquide incolore, mobile, d'odeur forte, peu agréable; il bout sous 106 millimètres à

104-105°, et sous la pression ordinaire entre 152-154°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Matière	0,1932
CO ²	0,5218
H ² O	0,2163

d'où, en centièmes,

	Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ O
C	73,65	73,68
H	12,43	12,28

Il présente les constantes suivantes :

$$d_0 = 0,8539 \quad d_{20}^4 = 0,8445$$

$$n_D^{20} = 1,4373 \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 35,38$$

$$\text{Calculé Rm} = 35,449$$

La détermination du poids moléculaire, par cryoscopie, dans le benzène, m'a donné les résultats suivants :

Matière	0,9954
Benzine	43,2586
Abaissement observé	0°97

d'où :

	Trouvé	Calculé
Poids moléculaire.	116,1	114

Ether acétique.



Pour obtenir cet acétate, j'ai chauffé pendant huit

heures, 20 grammes d'alcool ou bain d'huile, à 130-135°, avec un excès d'anhydride acétique et un peu d'acétate de soude fondu. On obtient un liquide incolore, mobile, d'une odeur assez agréable, bouillant à 168-170°. Rendement 11 grammes.

Analyse :

Matière	0,2578
CO ²	0,6525
H ² O	0,2430

d'où, en centièmes,

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O ²
C	69,02	69,23
H	10,47	10,25

Ether chlorhydrique.



Ce corps a été préparé par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'alcool. Après avoir introduit un peu plus de la moitié du perchlorure, celui-ci ne se dissout que difficilement, et, pour achever la réaction, j'ai abandonné le ballon pendant vingt-quatre heures, à la température du laboratoire. Après traitement indiqué précédemment, le produit est distillé d'abord sous pression réduite. Sous 104 millimètres, il bout entre 86-90°, et à 140-144°, sous la pression ordinaire, en se décomposant légèrement.

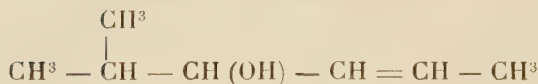
L'analyse m'a donné les nombres suivants :

Matière	0,1608
Chlorure d'argent	0,1727

soit, en centièmes,

	Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ¹³ Cl
Cl.	26,57	26,79

Méthyl-2 hénén-4ol-3.



Il résulte de l'action du bromure d'isopropyle sur l'aldéhyde crotonique. Après traitement, le produit est distillé, d'abord sous pression réduite, et il bout sous 105 millimètres, entre 92-94°. Sous la pression ordinaire, son point d'ébullition est à 139-140°

Rendement 40 pour 100. C'est un liquide incolore, mobile, d'odeur forte qui donne à l'analyse les résultats suivants :

Matière	0,1908
CO ²	0,5140
H ² O	0,2129

d'où, en centièmes,

	Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ O
C	73,46	73,68
H	12,39	12,28

Il présente les constantes suivantes :

$$\begin{array}{ll} d_0 = 0,8496 & d_{20}^4 = 0,8426 \\ n_D^{20} = 1,4380 & \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{n} = 35,53 \\ \text{Calculé} & R_m = 35,449 \end{array}$$

La détermination du poids moléculaire par cryo-

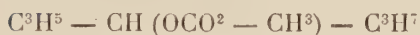
scopie dans le benzène m'a donné les résultats suivants :

Matière	0,9098
Benzène	36,8653
Abaissement observé	1°07

d'où,

	Trouvé	Calculé
	—	—
Poids moléculaire . . .	113,06	114

Ether acétique.



Il a été obtenu, au moyen de l'anhydride acétique, en chauffant pendant huit heures, au bain d'huile, à une température de 140°. C'est un liquide incolore, mobile, d'une odeur assez agréable, qui bout à 108-110° sous 100 mm.

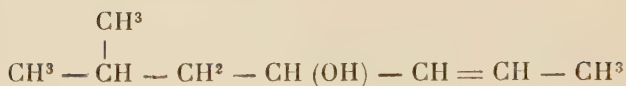
L'analyse :

Matière	0,2256
CO ²	0,5709
H ² O	0,2102

d'où, en centièmes,

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁶ O ²
	—	—
C	69,01	69,23
H	10,35	10,25

Méthyl-2 héptén-5ol-4



Il résulte de l'action de l'isobutylbromure de magnésium sur l'aldéhyde crotonique. Après traitement habituel, le produit de la réaction est distillé, d'abord sous pression réduite.

Sous 100 mm. il bout entre 110-112°, et à 162°-164°, sous la pression ordinaire. Le rendement est de 30 pour 100. Ce corps se présente en un liquide incolore, mobile, d'une odeur un peu fade.

L'analyse :

Matière	0,2208
CO ²	0,6061
H ² O	0,2497

soit en centièmes,

	♯	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O
C		74,86	75,00
H		12,56	12,50

Il présente les constantes suivantes :

$$\begin{array}{ll} d_0 = 0,8525 & d_{19}^4 = 0,8389 \\ n_D^{40} = 1,4395 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 40,172 & \\ \text{Calculé} & R_m = 40,052 \end{array}$$

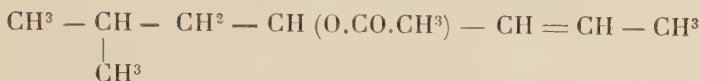
La détermination du poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène a donné les résultats suivants :

Matière	0,9301
Benzène	35,7319
Abaissement observé.	1°,0

d'où

	Trouvé	Calculé
	—	—
Poids moléculaire . . .	127,54	128

Ether acétique.



Il a été préparé en chauffant au bain d'huile, l'alcool, avec un excès d'anhydride acétique, pendant dix heures.

C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable. Il bout sous 108 mm., à 123-126°.

L'analyse m'a donné les nombres suivants;

Matière	0,2710
CO ²	0,7021
H ² O.	0,2647

d'où, en centièmes,

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ O ²
	—	—
C	70,95	70,58
H	10,85	10,58

J'ai préparé encore deux éthers chlorhydriques correspondants au penténol 2-4, et au méthylacténol, préparés par M. Grignard.

Ether chlorhydrique du penténol.



Ce chlorure a été obtenu en faisant réagir le pentachlorure de phosphore sur l'alcool. C'est un liquide incolore, d'une odeur bien agréable, qui bout sous la pression ordinaire entre 122°-126°.

Analyse :

Matière	0,2214
AgCl	0,3016

soit en centièmes,

	Trouvé	Théorie pour $\text{C}^5\text{H}^9 \text{Cl}$
	—	—
Cl.	33,64	33,97

Ether chlorhydrique du méthylocténol.



Il résulte de l'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool. C'est un liquide incolore, mobile, d'une odeur fruitée, qui bout entre 124-126° sous 108 mm.

L'analyse m'a donné les nombres suivants :

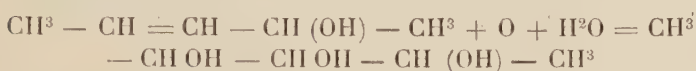
Matière	0,2488
AgCl	0,2201

soit en centièmes,

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{17} \text{Cl}$
	—	—
Cl.	21,80	22,11

TRANSFORMATION DE QUELQUES-UNS DES ALCOOLS PRÉCÉDENTS
EN GLYCÉRINES, PAR LA MÉTHODE DE WAGNER¹.

La méthode d'oxydation de Wagner a pour but de fixer deux hydroxyles sur une double liaison, par l'action du permanganate de potasse en solution diluée de 1 pour 100.



Cette méthode appliquée à mes alcools éthyléniques permet de les transformer en glycérines trisecondaires dans lesquelles les trois hydroxyles sont consécutifs et que l'on peut par conséquent considérer comme des dérivés de substitution de la glycérine ordinaire dans ses deux groupements primaires.

Je l'ai étudié sur le penténol et l'exénol.

Pentanétriol 2-3-4.

Pour obtenir cette glycérine, on introduit dans 20 grammes d'alcool, par petites portions et en agitant fortement, 25 grammes de permanganate de potasse en solution de 1 pour 100. Il y a immédiatement décoloration du permanganate et la liqueur devient brune. Après introduction de la totalité du permanganate, on soumet le produit de la réaction à l'entraînement par la vapeur d'eau. Le bioxyde de manganèse, qui se dépose au fond du ballon, est séparé par filtration, traité

¹ *Berichte*, XXI, p. 3351.

par de l'eau bouillante et essoré sur un filtre, au moyen de la trompe. Les liquides réunis sont concentrés au bain-marie, en faisant passer, en même temps, un courant de gaz carbonique. L'évaporation est achevée dans le vide, en présence de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que le poids de la liqueur reste constant. Le produit sirupeux est alors agité avec de l'alcool absolu pour précipiter les sels. On filtre et on distille d'abord sous pression réduite, puis à la pression ordinaire, et on recueille un produit qui bout entre 244-246°.

Cette diméthylglycérine qui répond à la formule :



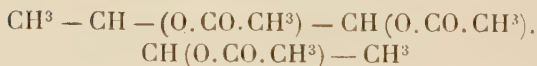
est un liquide épais, très légèrement jaunâtre, d'une saveur un peu amère. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Matière	0,1378
CO ²	0,2522
H ² O	0,1276

d'où en centièmes,

	Trouvé	Calculé pour C ⁵ O ¹² O ³
C	49,90	50,00
H	10,28	10,00

Ether triacétique.



Pour obtenir ce triacétate, j'ai chauffé durant huit heures, au bain d'huile, 10 grammes de glycérine avec de l'anhydride acétique, en excès, à une température

de 150-160°. Après refroidissement, le produit de la réaction est traité par l'eau et lavé au bicarbonate de soude, puis épuisé par l'éther et séché sur du chlorure de calcium. On chasse le dissolvant, et on distille le résidu, d'abord dans le vide, et puis, à la pression ordinaire. Ainsi on isole 6 grammes d'un liquide incolore, beaucoup plus mobile que la glycérine correspondante, qui bout nettement à 241-243° (non corr.).

Il est soluble dans l'éther et insoluble dans l'eau, et se solidifie aussitôt dans le récipient. Après deux cristallisations dans l'éther, on en extrait de belles aiguilles incolores qui fondent à 121°.

L'analyse :

	I	II
Matière	0,2053	0,1447
CO ²	0,4032	0,2890
H ² O	0,1399	0,0974

d'où en centièmes,

	Trouvé		Calculé
	I	II	pour C ⁶ H ¹⁴ O ³
C.	53,56	53,52	53,65
	7,57	7,47	7,31

Héxanétriol-2-3-4.

Il a été obtenu par l'action du permanganate de potasse sur l'alcool. Après le traitement indiqué précédemment, elle a été distillée d'abord sous pression réduite.

Sous 20 millimètres, elle bout entre 152-154°. A la pression ordinaire, son point d'ébullition est à 256-257°.

Cette hérylglycérine se présente sous la forme d'un liquide épais, légèrement jaunâtre, d'une saveur amère. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

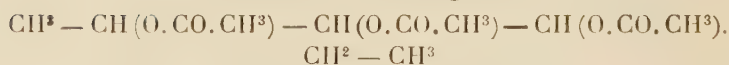
L'analyse m'a donné les nombres suivants :

Matière	0,1654
CO ²	0,3248
H ² O	0,1572

d'où, en centièmes,

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²⁰ O ⁶
C	53,55	53,73
H	10,56	10,44

Ether triacétique.



Ce triacétate a été préparé en chauffant, au bain d'huile, durant huit heures, à une température de 160° environ, de la glycérine brute avec un excès d'anhydride acétique. Après traitement, j'ai distillé d'abord dans le vide, puis sous la pression ordinaire, et j'ai obtenu un liquide incolore, assez mobile, qui bout à 254-256°. Il cristallise déjà en partie pendant la distillation. Recristallisé deux fois dans l'éther, son point de fusion est à 64°.

Analyse :

Matière	0,1961
CO ²	0,3992
H ² O	0,1400

d'où,

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²⁰ O ⁶
C	55,51	55,38
H	7,93	7,69

CHAPITRE III

SUR QUELQUES HYDROCARBURES DIÉTHYLÉNIQUES

Je me suis proposé de préparer quelques hydrocarbures à deux doubles liaisons, qui sont encore peu nombreux, par déshydratation de mes alcools. Pour faire cette déshydratation on a à sa disposition un certain nombre de procédés.

1^o Dans certains cas, ces alcools sont peu stables et ils se déshydratent déjà par distillation à la pression ordinaire, comme cela se produisit pour la préparation

CH^3
|
de l'alcool $\text{CH}^3\text{—CH (OH)—C=CH—CH}^2\text{—CH}^3$ de
M. Grignard¹, ou à l'éthérification. Mes alcools se sont montrés stables à la déshydratation comme à l'éthérification.

2^o On peut souvent engendrer une double liaison par l'action de la potasse alcoolique sur les éthers halogénés des alcools.

Dans mes expériences, j'ai d'abord essayé de convertir

¹ Thèse de doctorat, Lyon, 1901.

les alcools que je viens d'étudier, en éthers chlorhydriques, pour leur enlever ensuite l'acide chlorhydrique par la potasse alcoolique. Dans ce but, j'ai chauffé, dans un autoclave, au bain d'huile, à 120° , pendant douze heures, un mélange de chlorure et de la quantité théorique de potasse, en solution méthylalcoolique. Mais au lieu du carbure cherché j'ai obtenu le méthyl-éther de l'alcool correspondant. Cela n'a rien d'extraordinaire, car le même phénomène a été signalé, il y a longtemps déjà, par M. Vaubel¹ et, tout récemment, par MM. Klages et Klenk² qui, en opérant sur le chlorure de l'alcool cinnanique $C^6H^5-CH=CH-CH^2Cl$ et, sur l'éther bromhydrique de l'alcool α -phényl-allylique : $C^6H^5-CHBr-CH=CH^2$, ont obtenu les éthers-oxydes correspondants.

3° L'action déshydratante des organomagnésiens, sur les alcools tertiaires, a été étudié systématiquement par M. Klages. J'ai essayé s'il était possible d'appliquer ce procédé à la déshydratation de mes alcools secondaires. Dans ce but, j'ai fait réagir 20 grammes d'hexénol sur 52 grammes d'éthylbromure de magnésium. Après avoir chassé l'éther, j'ai soumis le produit de la réaction au chauffage dans un mauvais vide. Il s'est formé une masse brunâtre et pas une goutte de liquide n'a distillé.

4° J'ai alors essayé le procédé qui réussit en général, c'est-à-dire la déshydratation par l'action du bisulfate de potassium.

¹ *Berichte*, p. 1891, 1688.

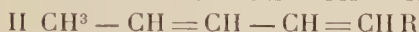
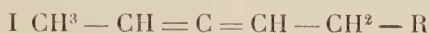
² *Berichte*, p. 2552, 1906.

Si on considère ces alcools, on voit qu'ils répondent à la formule générale



dans laquelle R peut être un atome d'hydrogène ou un reste hydrocarboné.

La déshydratation peut se faire dans deux sens :



Ce qui veut dire qu'on peut théoriquement avoir un hydrocarbure allénique ou un hydrocarbure diéthylénique. Comme mes hydrocarbures ne précipitent pas le bichlorure de mercure, ni en solution aqueuse ni en solution alcoolique, ils ne sont pas alléniques et ils répondent par suite à la formule II.

Cette règle paraît d'ailleurs être générale ; toutes les hydratations observées jusqu'à présent, dans des cas analogues, n'ayant jamais conduit à un hydrocarbure allénique.

Pentadiène-2-4.



Pour le préparer, je suis parti du premier terme des alcools de la série étudiée, c'est-à-dire du penténol-2-4 de M. Grignard. Il est nécessaire de n'opérer, chaque fois, que sur de petites quantités et d'éviter, autant que possible, le contact prolongé de l'hydrocarbure avec le déshydratant qui le polymérise. Pour cela, dans un petit ballon, de 40 centimètres environ, à col très court, fermé par un bouchon qui livre passage

à un tube d'un faible diamètre, recourbé immédiatement à la sortie dudit bouchon, on introduit 5 grammes de l'alcool à déshydrater avec trois fois son poids environ de bisulfate de potasse fondu et finement pulvérisé. L'alcool doit être introduit de manière à imbiber entièrement le bisulfate. On chauffe alors au bain d'huile jusqu'à 100° , et on maintient, pendant un quart d'heure environ, le ballon à cette température. Puis, on laisse la température s'élever, peu à peu, jusqu'à 180° . Jusqu'à 140° il ne distille que quelques gouttes. C'est entre $150-170^{\circ}$ que la réaction se produit le mieux. Le liquide distillé se sépare en deux couches dans le récipient refroidi par de la glace.

Pour le traitement, on réunit plusieurs opérations semblables.

On sépare la couche inférieure, formée d'eau ; on lave la couche supérieure au bicarbonate de soude, et on sèche sur du chlorure de calcium. A la distillation, on recueille une première fraction entre $40-65^{\circ}$, et une deuxième fraction, entre $80-125^{\circ}$. Cette dernière est de nouveau traitée par le KHSO_4 . Les fractions recueillies entre $40-65^{\circ}$ sont rectifiées plusieurs fois sur du sodium, et on obtient finalement un produit bouillant très nettement à $40-41^{\circ}$. 45 grammes d'alcool m'ont donné 4 gr. d'hydrocarbure pur.

Ce carbure se présente comme un liquide incolore, mobile, d'une odeur alliagée.

L'analyse m'a donné les résultats suivants :

Matière.	0,2531
CO^2	0,8151
H^2O	0,2676

d'où, en centièmes,

	Trouvé	Calculé pour C ⁵ H ⁸
C	87,83	88,23
H	11,74	11,76

La réfraction moléculaire ne s'accorde pas nettement avec la théorie. Elle a donné les constantes suivantes :

$$\begin{aligned}
 d_0 &= 0,7037 & d_{25}^4 &= 0,6794 \\
 n_D^{25} &= 1,4206 & \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} &= 25,35 \\
 \text{Calculé} & & R_m &= 24,33
 \end{aligned}$$

Je reviendrai plus loin sur ce phénomène qui se présente pour tous mes hydrocarbures.

Détermination de la densité de vapeur d'après la méthode de V. Mayer :

$$\begin{aligned}
 P &= 0,059 \\
 t &= 18^\circ & \frac{P \times 760 (1 + 0,003665 \cdot t)}{(H - h) \cdot V. 0,001293} D &= 2,32 \\
 X &= 738 \\
 h &= 15,3 & \text{Calculé} & & D &= 2,36 \\
 V &= 22 \text{ cm.}
 \end{aligned}$$

Héxadiène-2-4.



Ce carbure a été obtenu, comme précédemment, par l'action du bisulfate de potasse fondu sur l'héxénol—2—4, en chauffant au bain d'huile jusqu'à 190°.

Après traitement indiqué, le produit de la réaction est distillé à l'aide d'une petite colonne droite. La moitié du liquide passe entre 70-100° ; le reste est de nouveau traité par le bisulfate de potasse. Après plusieurs

rectifications sur du sodium, on recueille un produit bouillant entre 80-82°, sous la pression ordinaire. Il se présente sous la forme d'un liquide incolore, mobile, d'une odeur peu agréable.

L'analyse m'a donné les nombres suivants :

Matière.	0,2103
CO ²	0,6762
H ² O.	0,2320

d'où en centièmes,

	<u>trouvé</u>	<u>Calculé</u> pour C ⁶ H ¹⁰
C	87,68	87,80
H	12,25	12,19

Il présente les constantes suivantes :

$$d_0 = 0,72656 \quad d_{21}^4 = 0,7177$$

$$n_D^{21} = 1,4463 \quad \frac{n^2 - 1}{n + 2} \cdot \frac{M}{d} = 30,47$$

$$\text{Calculé.} \quad \text{Rm} = 28,93$$

Densité de vapeur, d'après la méthode de V. Mayer:

$$P = 0,0810$$

$$t = 22^0$$

$$H = 744 \quad \frac{P \cdot 760 (1 + \alpha t)}{V (H - h) \cdot 0,001293} \cdot D = 2,53$$

$$h = 19,7$$

$$V = 28 \text{ ccm.}$$

$$X - h = 724,3 \quad \text{Calculé.} \quad D = 2,84$$

Cet hydrocarbure ou des isomères ont été déjà décrits. Mais, avant de m'occuper de ce point, je vais décrire le tétrabromure et le dibromhydrate, dont j'aurai à me servir pour la discussion.

Tétrabromure.



J'ai dissous le carbure dans six fois son poids de chloroforme refroidi à -10° , et, dans cette solution, j'ai fait tomber peu à peu la quantité théorique de brome (Br^4), dans le double de son poids du même dissolvant. La quantité de brome fixé par le carbure est sensiblement égale à la quantité calculée.

Il ne se dégage pas d'acide, et le bromure cristallise au fur et à mesure qu'on ajoute le brome, dans la solution chloroformique.

Après recristallisation dans l'alcool et l'éther, puis, dans le chloroforme, il fond à 180° (non corr.). Il se sublime nettement dès 130° .

L'analyse m'a donné les résultats suivants :

Matière.	0,2366
Mg Br	0,4410

d'où, en centièmes,

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Br}^4$
Br.	79,30	79,60

Dibromhydrate.



J'ai dissous le carbure dans cinq fois son volume d'acide acétique saturé à 0° d'acide bromhydrique. Le lendemain, j'ai traité par l'eau, la solution restée lim-

pide ; j'ai décanté et lavé au bicarbonate de soude, puis séché sur du chlorure de calcium.

Sous 30 mm. le dibromhydrate passe entre $98-102^{\circ}$; à la pression ordinaire, il bout à $199-201^{\circ}$ (non corr.) en se décomposant.

Il se présente comme un liquide mobile, incolore au moment de la distillation, mais qui prend bientôt une teinte rougeâtre, en dégageant de l'acide bromhydrique. Je n'ai pas réussi à en séparer de produit cristallisé.

Matière.	0,3004
Mg Br	0,4632

d'où, en centièmes,

	Trouvé	Calculé pour $C_6H_{12}Br_2$
Br.	65,60	65,57

Demjanoff¹ a décrit le premier un dibromhexane 2-5, bouillant à 210° et fusible à $38-39^{\circ}$.

Schraumm² a préparé un {dibromhexane 2-5, par l'action de l'acide bromhydrique sur le butallylméthylcarbinol, qui bout entre $205-210^{\circ}$. Il ne l'a pas obtenu cristallisé.

Duden³ et Lemme signalent un dibromhexane, qu'ils ont obtenu par l'action de l'acide bromhydrique sur l'hexanediol, et qui a le même point d'ébullition que celui de Denyanoff.

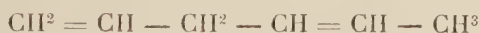
¹ *Chem. Zeitg.*, p. 145, 1890.

² *Ber.* XXX, 636.

³ *Ber.*, XXV, p. 1337, 1902,

Quoi que je n'aie pas réussi à obtenir ce corps cristallisé, son point d'ébullition est très voisin de celui du dibromure de Schraumm. D'après les règles admises, ce doit être le dibromhydrate-2-5.

Revenons maintenant à l'examen des travaux déjà faits sur ce sujet. Merling¹ a décrit le premier un hydrocarbure C^6H^{10} bouillant à 80-83° obtenu, à côté du diallyle, par décomposition de l'hydrate de triméthyl hexène-5 ammonium et auquel il attribuait la constitution



En étudiant ses propriétés optiques et en les comparant à celles du diallyle, Eykmann² émit l'opinion que ce corps devait être l'hexadiène-2-4.

Or, en cherchant à préparer cet hydrocarbure, Griner³ obtint un mélange d'au moins deux isomères, la théorie en prévoyant trois, qu'il partagea en deux portions 77-82° ($d_o = 0,7273$) et 82-89° ($d_o = 0,7390$). Ce mélange lui fournit trois tétrabromures cristallisés fusibles à 182-183°, 95-97°, et 64-65° qui lui donnèrent tous, par l'action de la potasse, le même carbure diacétylénique (dyméthylbiacétylène), $CH^3 - C \equiv C - C \equiv C - CH^3$, ce qui établissait bien qu'ils répondaient à la formule $CH^3 - CH Br - CH Br - CH Br - CH Br - CH^3$ et dérivait, par suite, d'un mélange d'isomères physiques de l'hexadiène-2-4.

En traitant de même le tétrabromure liquide qui

¹ *Lieb Ann.*, t. CCLXIV, p. 342.

² *Ber.*, 1892, p. 3075.

³ *Ann. de Ch. et de Ph.*, 6^e série, t. XXVI, p. 338.

accompagnait, en petite quantité, les précédents, il reconnut la présence, dans son mélange d'hydrocarbures, d'une faible quantité d'allylpropényle qui pouvait abaisser légèrement le point d'ébullition.

Plus tard, Schramm¹ par action de HBr gazeux sur l'hexénol-1-5, obtint un dibromohexane qu'il transforma par la potasse alcoolique en un hexadiène-2-4, bouillant à 87-89° et donnant uniquement l'un des tétrabromures de Grimer, celui fondant le plus haut à 180°5-181°.

Ce même isomère a été préparé de nouveau par Duden et Lemme² au départ du glycol de réduction de l'acétonyl-acétone, en passant par le dibromohexane correspondant.

L'hydrocarbure que j'ai obtenu paraît être très sensiblement identique par son point d'ébullition, 80-82 et par sa densité ($d_4 = 0,7265$) à la portion inférieure du mélange de Grimer. Il donne instantanément et uniquement, par addition de brome, le tétrabromure, très peu soluble dans le chloroforme et fusible à 180° (non corrigé), absolument comme l'isomère bouillant à 87-89°.

D'autre part, l'exaltation de la réfraction moléculaire est bien de même ordre que celle déterminée par Eykman³ pour l'isodiallyle de Merling. Eykman donne, en effet, par rapport aux raies de l'hydrogène :

$$R_m^\alpha = 29,87$$

$$R_m^\beta = 30,79$$

¹ *Ber.*, 1897, p. 636.

² *Ber.*, 1902, p. 1332.

³ *Deutsch. chem. Ges.*, 1892, p. 3069.

alors que j'ai trouvé, pour la raie D du sodium comprise entre les raies α et ϵ : $R_m^D = 30,47$.

Mais cela ne suffit pas pour établir l'identité de l'isodiallyle de Merling avec l'hexadiène de Griner et le mien, d'autant plus que cet isodiallyle est décrit avec une densité beaucoup plus forte que celle des deux autres hydrocarbures : $d_{44}^4 = 0,7413$ (Eykman), au lieu de $d_0 = 0,7273$ (Griner) et $0,7265$ (Reif); en outre, son tétrabromure est décrit par Merling comme fusible à $160-162^\circ$, ce qui pourrait, à la rigueur, s'expliquer par une purification insuffisante.

Si l'on remarque que l'hexadiène-2-4, bouillant à $87-89^\circ$, a une densité beaucoup plus forte : $d_{20}^4 = 0,7727$, d'après Duden et Lemme¹, on peut se demander si l'isodiallyle de Merling n'est pas un mélange des deux isomères de Schramm et de Reif, à moins qu'il ne constitue lui-même un isomère distinct des précédents, mais qui aurait besoin d'être encore examiné d'un peu plus près.

Heptadièn-2-4.



Il a été obtenu par l'action du bisulfate de potasse sur l'hepténol, en distillant au bain d'huile jusqu'à 190° .

Après le traitement déjà indiqué, le produit est rectifié plusieurs fois sur du sodium et on recueille finalement le corps bouillant à $104-106^\circ$.

¹ *Deutch. chem. Ges.*, 1902, p. 1338.

Il se présente comme un liquide incolore, mobile, d'une odeur peu agréable.

L'analyse :

Matière	0,2551
CO ²	0,8174
H ² O.	0,2930

d'où, en centièmes,

	Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ¹²
C	87,38	87,50
H	12,76	12,50

On a, en outre,

$$\begin{aligned}
 d_0 &= 0,75099 & d_{21,5}^4 &= 0,7327 \\
 n_D^{21,5} &= 1,4486 & \frac{n-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} &= 35,114 \\
 \text{Calculé} & & R_m &= 33,533
 \end{aligned}$$

Tétrabromure.

Le tétrabromure a été préparé, comme celui de l'hydrocarbure précédent, au moyen du brome (Br⁴) dissous dans deux parties de chloroforme. Après traitement habituel, on l'expose dans le vide sur la chaux vive. Il cristallise bientôt une très faible quantité de longues aiguilles qui n'augmentent pas, après deux jours de séjour dans le vide, ni en les plaçant dans un mélange réfrigérant de glace et de sel, de sorte que je n'ai pu en extraire suffisamment pour l'analyse. Leur point de fusion est à 112°.

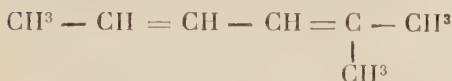
La portion liquide m'a donné, à l'analyse, les nombres suivants :

Matière	0,3924
AgBr	0,7104

d'où, en centièmes,

	Trouvé	Calculé pour C ₇ H ₁₂ Br ₄
Br.	77,03	76,92

Méthylhexadiène-2-4.



Il a été préparé, comme les carbures précédents, par déshydratation de l'alcool correspondant, au moyen du bisulfate de potasse, en chauffant, jusqu'à 180°, au bain d'huile. Après le traitement habituel, il est distillé et rectifié plusieurs fois sur du sodium. On isole ainsi un liquide incolore, mobile, d'une odeur alliacée, qui bout entre 97-99° à la pression ordinaire.

L'analyse :

Matière	0,2870
CO ₂	0,9191
H ₂ O	0,3271

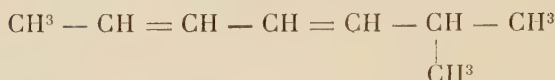
d'où, en centièmes,

	Trouvé	Calculé pour C ₇ H ₁₂
C	87,33	87,50
H	12,66	12,50

J'ai déterminé, en outre

$$\begin{aligned} d_0 &= 0,7387 & d_4^{24 \frac{1}{2}} &= 0,7192 \\ n_D^{24 \frac{1}{2}} &= 1,4266 & \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} &= 34,24 \\ \text{Calculé.} & & \text{Rm} &= 33,53 \end{aligned}$$

Méthyl-6 heptadiène-2-4.



J'ai obtenu ce carbure par l'action du bisulfate de potasse sur le méthylhepténol 6-2-4, en chauffant au bain d'huile jusqu'à 200°. C'est un liquide incolore, mobile qui bout à 114-116°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Matière	0,2382
CO ²	0,7630
H ² O	0,2768

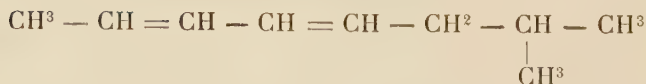
d'où, en centièmes,

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ A ¹⁴
C	87,93	87,27
H	12,92	12,72

Ce corps présente les constantes suivantes :

$$\begin{aligned} d_0 &= 0,7516 & d_{25}^4 &= 0,7401 \\ n_D^{25} &= 1,4397 \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 39,55 \\ \text{Calculé.} & & \text{Rm} &= 38,136 \end{aligned}$$

Méthyl-7 octadiène-2-4.



Le méthylocténol-7-2-4 de M. Grignard a été chauffé, au bain d'huile, avec du bisulfate de potasse, jusqu'à 220°. Après le traitement indiqué, on distille et on

recueille une première fraction entre 130-160°, et une deuxième, entre 160-200°. Cette dernière qui constitue à peu près la moitié du produit distillé, composée presque exclusivement de l'alcool échappé à la déshydratation, est de nouveau traitée par le KHSO_4 . En rectifiant alors les fractions entre 130-160° réunies, sur du sodium, on obtient un liquide bouillant très nettement à 149°. Le rendement est de 5 grammes pour 35 grammes d'alcool employé.

L'analyse a donné les nombres suivants :

Matière	0,1709
CO_2	0,5451
H_2O	0,2026

d'où, en centièmes,

	Trouvé	Calculé pour C_9H_{16}
	—	—
C	86,98	87,09
H	13,17	12,90

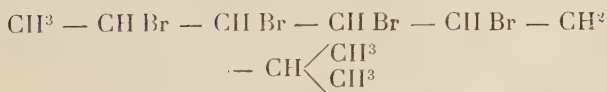
Il présente les constantes suivantes :

$$d_0 = 0,7653 \quad d_{18}^4 = 0,7521$$

$$n_D^{18} = 1,4543 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 44,66$$

$$\text{Calculé} \quad R_m = 42,739$$

Tétrabromure.



On dissout le carbure, dans six fois son poids de chloroforme, et on y fait tomber, goutte à goutte, une

solution de brome, dans le double de son poids de chloroforme.

Après avoir chassé le chloroforme par un courant de gaz carbonique sec, on achève dans le vide sec sur la chaux vive. Il reste un liquide très légèrement coloré, qui ne cristallise pas en le plaçant dans un mélange réfrigérant. Il ne dégage pas d'acide bromhydrique. Sous 18 millimètres il bout à 184°.

L'analyse m'a donné les nombres suivants :

Matière	0,3475
AgBr.	0,5851

d'où,

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁶ Br ⁴
	—	—
Br.	71,64	72,04

Dibromhydrate. — J'ai préparé le dibromhydrate, en dissolvant 2 grammes d'hydrocarbure dans cinq fois son volume d'acide acétique saturé, à 0°, d'acide bromhydrique.

On lave au bicarbonate de soude, on sèche sur du chlorure de calcium, et on distille dans le vide. Sous 16 millimètres, il passe intégralement 124-126°.

L'analyse :

Matière	0,3004
AgBr.	0,3938

d'où, en centièmes,

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁸ Br ²
	—	—
Br.	55,78	55,94

CONCLUSIONS

En résumé :

1° J'ai préparé des alcools secondaires β -éthyléniques qui, dérivant d'une même chaîne, se présentent tous comme des liquides incolores, mobiles, odorants, présentant une gradation régulière dans les points d'ébullition, et qui possèdent des réfractions moléculaires normales.

Ce sont :

L'hexénol-2-4.

L'hepténol-2-4.

Méthylhexénol 5-2-4.

Méthylhepténol 6-2-4.

Bien que j'aie opéré sur des échantillons d'alcools, bien purifiés et avec de l'iso-cyanate de Kahlbaum, je n'ai pas réussi à obtenir des phényluréthanes, seulement dans tous les cas de la diphenylurée.

2° J'ai préparé quelques-uns des éthers chlorhydriques de ces alcools et j'ai montré qu'en traitant l'un d'eux, l'hexénol-2-4, par la potasse en solution dans l'alcool méthylique, on ne réussit pas à enlever H Cl, mais on

obtient l'éther oxyde méthylique correspondant. Il est d'ailleurs vraisemblable qu'il en serait de même avec les autres chlorures du même type.

3° J'ai transformé deux de ces alcools en glycérides, par la méthode d'oxydation de Wagner. Les glycérides sont sirupeux et l'hexanetriol, après quelques semaines de préparation, commence à cristalliser.

4° Par déshydratation au moyen du bisulfate de potasse fondu de mes quatre alcools et de deux autres de la même série, le penténol-2-4 et le méthyl octénol 7-2-4 de M. Grignard, j'ai obtenu des hydrocarbures diéthyléniques que j'ai caractérisés pour la plupart par leurs dibromhydrates ou leurs tétrabromures.

Ce sont :

Le pentadiène-2-4.

L'hexadiène-2-4.

Heptadiène-2-4.

Méthylhexadiène 5-2-4.

Méthylheptadiène 6-2-4.

Méthyl octadiène 7-2-4.

En particulier, j'ai obtenu à l'état pur un hexadiène-2-4 qui paraît être identique à l'un des isomères complètement isolés par Griner et dont l'identité avec l'isodiallyle de Merling n'est pas absolument démontrée.

Pour tous ces hydrocarbures, les réfractions moléculaires, déterminées par la raie D, présentent des exaltations de 1,5 en moyenne, phénomène qui concorde bien avec d'autres observations faites dans des cas analogues par divers chimistes sur des corps présentant l'enchaînement $C = C H - C H = C$ et qui vient

d'être pour ainsi dire codifié par M. Brühl¹ dans un tout récent travail.

Il y a lieu de remarquer cependant que l'hexadiène 2-4 de Schramm, bouillant à 87, 89°, ne paraît pas obéir à cette règle. Duden et Lemme ont en effet trouvé¹ $R_m = 28,61$, la théorie étant de 28,93.

¹ *Berichte* 1906, p. 900.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.	5
CHAPITRE PREMIER. — <i>Préparation de l'aldéhyde crotonique.</i>	10
CHAPITRE II. — <i>Préparation générale des alcools.</i>	16
Héxén-2ol-4.	17
Ether acétique	19
Ether chlorhydrique	19
Méthoxy-4-héxèn-2	20
Heptèn-2ol-4	21
Ether acétique	22
Ether chlorhydrique	23
Méthyl-2 héxèn-4ol-3	24
Ether acétique	25
Méthyl-2 heptèn-5ol-4	26
Ether acétique	27
Ether chlorhydrique du penténol	28
Ether chlorhydrique du méthylocténol	28
Transformation de quelques-uns des alcools précédents	
en glycérines, par la méthode de Wagner	29
Pentanétriol-2-3-4	29
Ether triacétique	30
Héxanétriol-2-3-4	31
Ether triacétique	32
CHAPITRE III. — <i>Sur quelques hydro-carbures diéthyléni-</i>	
<i>ques</i>	33
Pentadiène-2-4	35

Héxadiène-2-4	37
Tétrabromure	39
Dibromhydrate	39
Heptadièn-2-4	43
Tétrabromure	44
Méthylhexadiène-2-4	45
Méthyl-6-heptadiène-2-4.	46
Méthyl-7-octadiène-24	46
Tétrabromure	47
CONCLUSIONS	49

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

*Carbures métalliques et métalloïdiques à
l'exception des Carbures d'hydrogène.*

Lu et accepté :

Les Membres du Jury,

Ph. BARBIER, F. COUTURIER
GRIGNARD.

Vu et approuvé :

Le Doyen

de la Faculté des Sciences,
C. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 8 juillet 1907,

Le Recteur,

P. JOUBIN.

